

DERWENT-ACC-NO: 2000-680606

DERWENT-WEEK: 200510

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Production of a nano-corundum used in the
production of aluminum oxide sintered products uses chlorine-
free inorganic precursors as starting material in a
liquid medium to form a sol which is subsequently
hydrolyzed

INVENTOR: KRELL, A; MA, H

PRIORITY-DATA: 1999DE-1022492 (May 14, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	MAIN-IPC	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES DE 50008969 G 000	MAIN-IPC C01F 007/02	January 20, 2005	N/A
DE 19922492 A1 013	C01F 007/02	November 16, 2000	N/A
<u>WO 200069790 A2</u>	C04B 035/00	November 23, 2000	G
000 EP 1204597 A2 000	C01F 007/02	May 15, 2002	G
EP 1447381 A2 000	C01F 007/02	August 18, 2004	G
EP 1204597 B1 000	C01F 007/02	December 15, 2004	G
US 6841497 B1 000	C08B 035/10	January 11, 2005	N/A

INT-CL (IPC): C01F007/02, C01F007/34, C04B035/00, C04B035/10, C04B035/111, C04B035/626, C04B038/00, C08B035/10, C25D001/14, C25D013/02

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 19922492A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Production of a nano-corundum comprises dissolving

chlorine-free
inorganic precursors as starting material in a liquid medium or
processing to a
sol; hydrolyzing the solution or sol by adding a base in a mole ratio
of base:
precursor of 1: 3; aging at 60-98 deg. C for 1-72 hours; drying and
then
calcining at 350-650 deg. C to convert the hydrolyzed precursor into
a
quasi-amorphous intermediate phase and subsequently into transitional
alumina;
and further calcining to convert into the corundum phase by raising
the
temperature to less than 950 deg. C.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for: (1)
a
nano-corundum powder produced from the process having an average
particle size
distribution D50 of less than 100 nm; and (2) a process for coating
porous or
sealed metallic substrates, in which the particles of the hydrolyzed
sol or the
particles of a suspension of nano-corundum are electrophoretically
deposited
onto a metallic substrate and subsequently calcined.

USE - Used in the production of aluminum oxide sintered products,
used e.g. as
porous filter membranes, catalyst supports or substrate layers.

ADVANTAGE - The material has high wear resistance.



(10) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

Offenlegungsschrift

DE 199 22 492 A 1

(51) Int. Cl.⁷:
C 01 F 7/02
C 04 B 35/626
C 04 B 35/10
C 25 D 1/14

(21) Aktenzeichen: 199 22 492.7
(22) Anmeldetag: 14. 5. 1999
(43) Offenlegungstag: 16. 11. 2000

DE 199 22 492 A 1

<p>(71) Anmelder: Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung eV, 80636 München, DE</p> <p>(74) Vertreter: Rauschenbach, M., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 01187 Dresden</p>	<p>(72) Erfinder: Krell, Andreas, Dr., 01217 Dresden, DE; Ma, Hongwei, 01257 Dresden, DE</p> <p>(56) Entgegenhaltungen: DE 195 15 820 A1 DE 41 16 523 A1 cfi/Ber. DKG 74 (11/12), 1997 S.719-722; Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 180 (1990) S.97-116; Jahresbericht des Instituts für neue Materialien, Saarbrücken, 1996, S.46-49;</p>
---	---

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxiden und daraus hergestellten Produkten

(55) Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der technischen Keramik und betrifft ein Syntheseverfahren für Aluminiumoxide unterschiedlicher Kristallstruktur und daraus hergestellte Produkte.

Aufgabe der Erfindung ist die Beschreibung eines auf Precursoren aufbauenden und für technische Maßstäbe handhabbaren Verfahrens zur Herstellung von redispersierbarem Nano-Korund und von nanoporösen Al₂O₃-Sinterprodukten.

Die Aufgabe wird unter anderem gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von redispersierbarem Nano-Korund mit einer mittleren Partikelgröße D₅₀ < 100 nm unter Zusatz von Keimen, bei dem

- organische oder chlorfreie anorganische Precursoren gelöst oder zu einem Sol verarbeitet und hydrolysiert werden,

- eine anschließende Trocknung gefolgt wird von einer Kalzinierung bei Temperaturen zwischen 350 und 650°C,
- und eine weitere Glühung mittels weiterer Temperaturerhöhung auf ≤ 950°C durchgeführt wird.

Die Aufgabe wird weiterhin unter anderem gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von nanoporösen Al₂O₃-Sinterprodukten, bei dem

- organische oder chlorfreie anorganische Precursoren gelöst oder zu einem Sol verarbeitet und hydrolysiert werden und

- eine anschließende Trocknung gefolgt von einer Kalzinierung bei Temperaturen zwischen 350 und 750°C durchgeführt wird.

DE 199 22 492 A 1

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der technischen Keramik und betrifft ein Syntheseverfahren für Aluminiumoxide unterschiedlicher Kristallstruktur und daraus hergestellte Produkte, wie sie beispielsweise als Pulverrohstoffe, 5 als poröse Filtrationsmembranen oder Katalysatorträger, als dichtgesinterte Substratschichten oder kompakte Ver-
schleißteile eingesetzt werden können.

Keramische Sinterprodukte auf der Basis von Aluminiumoxid (Al_2O_3) und speziell aus Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) finden wegen der vorteilhaften chemischen und oxidativen Beständigkeit dieser Stoffe – insbesondere in der letztgenannten Modifikation – breite Verwendung. Dies gilt sowohl für dichtgesinterte Produkte (z. B. als Werkzeugwerkstoff oder ver- 10 schleißresistente Maschinenelemente) wie auch für poröse Ausführungen (z. B. als Katalysatorträger oder als Filterwerk-
stoff). Während dichte Gefüge mit Kristallitgrößen $> 2 \mu\text{m}$ seit langem Stand der Technik sind, wurden Submikrometer-
strukturen erst seit Mitte der achtziger Jahre durch neue Sol/Gel-Verfahren und seit Anfang der neunziger Jahre durch die 15 Verfügbarkeit feinkristallinerer Korundpulver (Korngrößen $\geq 150 \text{ nm}$) herstellbar. Die Entwicklung immer feiner strukturierter Sintergefüge ist seither ein vorrangiges Ziel der keramischen Werkstoffentwicklung, sowohl auf dem Ge-
biet dichtgesinterter Erzeugnisse mit dem Ziel höherer Härte und Verschleißresistenz wie auf dem Gebiet poröser Stoffe,
z. B. für Ultrafiltrationsmembranen. Weitere Fortschritte werden dabei entscheidend von der Weiterentwicklung der im-
mer feinkörnigeren Rohstoffe bestimmt.

Synthetisierte keramische Rohstoffe können in sehr unterschiedlicher Form vorliegen: in einer für den nachfolgenden Herstellungsprozeß keramischer Produkte unmittelbar zu verwendenden Phasenmodifikation (z. B. als Korund [$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$]), in einer intermediären Phase (z. B. als eine der sogenannten Übergangstonnerden wie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, die für bestimmte 20 keramische Prozesse auch unmittelbar nutzbar sind) oder als chemische Vorstufen (sogenannte Precursoren). So können Aluminium-Monohydrate AlOOH , kristallisiert als Böhmit oder als Diaspor, als Precursoren zur Herstellung der Tonnerden dienen, während noch eine Stufe zuvor Verbindungen wie Aluminium-Chlorhydrat $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot (2 \dots 3\text{H}_2\text{O})$, Aluminium-sec-Butoxid $\text{Al}[\text{O}(\text{CH}_3)\text{CHC}_2\text{H}_5]_3$ oder Aluminium-tri-Isopropoxid $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ anorganische oder organische 25 Precursoren zur Herstellung von AlOOH darstellen. Wie z. B. der Böhmit können die meisten dieser Rohstoffe als Lösung, als Sol, als Dispersion in flüssigen Medien (z. B. in Wasser) oder als trockene Pulver vorliegen und dabei unterschiedliche Agglomerationen- oder Aggregationszustände aufweisen. Wenn die Kristallite als zusammenhängende Aggregate, als mit einfachen Mitteln nicht auflösbare Agglomerate oder auch als separate, leicht dispergierbare Einzelkri-
stallite auftreten können, so ist der letztgenannte Fall der für viele keramische Verarbeitungsverfahren angestrebte. Er ist 30 aber mit abnehmender Kristallitgröße zunehmend schwerer zu realisieren, so daß die Größe dispergierbarer Partikel meist erheblich größer ist als die Kristallitgröße.

Für eine quantitative, technisch relevante Bewertung der Feinkörnigkeit solcher Rohstoffe muß deshalb sorgfältig zwischen der vorzugsweise röntgenographisch bestimmten Primärteilchengröße (oft als Kristallitgröße bezeichnet) und der Größe separater Partikel unterschieden werden. Letztere bestimmt man an gut dispergierten Pulversuspensionen z. B. 35 mittels dynamischer Lichtstreuung, Laserbeugung oder Sedimentation (gekoppelt mit Extinktionsmessung). Neben dem Medianwert der volumenmäßigen Verteilung D_{50} (entsprechend 50 Vol.-%) ist für das technische Verhalten der Pulver das größere Ende der Verteilung von besonderer Bedeutung, gekennzeichnet z. B. durch D_{84} . Die bei Fehlen ausreichender Pulvermengen oft ersatzweise praktizierte Abschätzung mittlerer Teilchengrößen aus der spezifischen Oberfläche oder aus qualitativen Bewertungen elektronenmikroskopischer Aufnahmen kann zu gravierenden Fehleinschätzungen 40 führen, im ersten Fall weil die spezifische Oberfläche infolge der Beiträge von Oberflächenrauhigkeit und Feinstkornanteilen oft erheblich höher ist als einer mittleren Korngröße entsprechend, im zweiten Fall wegen der oft ungenügenden Unterscheidbarkeit zusammenhängender Kristallite und dispergierbarer Partikel im elektronenmikroskopischen Bild. So berichten W. M. Zeng u. a. (Nano Structured Mater. 10(1998)4, 543–550) von einem synthetisierten "Nano-" Korund mit mittleren Kristallitgrößen um 25–30 nm (abgeschätzt nach spezifischer Oberfläche und TEM), während die volumenmäßige 45 Partikelgrößenverteilung mit $d_{50} = 0,75 \mu\text{m}$ den dreifachen Medianwert der feinsten seit 10 Jahren kommerziell verfügbaren Korundpulver aufweist.

Für die Einschätzung technisch (z. B. für die Verarbeitbarkeit) relevanter Eigenschaften ist es unabdingbar, die masse- oder volumenmäßige Charakteristik der Partikelgrößenverteilung zu bewerten, anstelle anzahlmäßiger Verteilungen. Letzteres wird oft bevorzugt, wenn unausgereifte Verfahren sehr kleine synthetisierte Pulvermengen ergeben, die nicht 50 mittels üblicher Partikelmeßtechnik zu bewerten sind, so daß Verteilungen durch Auszählen der Teilchen an Hand elektronenmikroskopischer Aufnahmen abgeschätzt werden. Wo die Umrechnung in eine volumenmäßige Verteilung unterbleibt, täuscht dann das zahlenmäßige Übergewicht des Feinstkornanteils technisch irreale niedrige Verteilungsparameter vor und kann erhebliche Fehlurteile bewirken. So berichtet eine Publikation von einem sogenannten "Nano-" Korundpulver mit einer Primärteilchengröße von 50–60 nm (entsprechend dem Maximum der anzahlmäßigen Verteilungskurve) 55 und merkt an, 90% der Partikel seien kleiner als 90 nm (D. Burgard u. a., Jahresbericht des Instituts für neue Materialien, Saarbrücken, 1996, S. 46–49). Die angeführte Anzahl-Verteilung zeigt indessen, daß der Medianwert D_{50} der volumenmäßigen Verteilung (entsprechend 50 Vol.-%) 170 nm und $D_{90} = 300 \text{ nm}$ ist. Damit ist auch dieses "Nano-" Pulver nicht feinkörniger als die feinsten kommerziell seit zehn Jahren erhältlichen Korunde (z. B. TM-DAR der Fa. Boehringer Chemicals Japan mit $D_{50} = 140\text{--}200 \text{ nm}$).

60 Die feinkörnigsten heute zu Preisen < 150 DM/kg kommerziell erhältlichen Korundpulver zeigen mittlere Partikelgrößen $\geq 150 \text{ nm}$. Mit größerem Aufwand lassen sich daraus weiterverwendbare Fraktionen $< 200 \text{ nm}$ mit $D_{50} = 120 \text{ nm}$ gewinnen, jedoch kaum noch nennenswerte Anteile $< 100 \text{ nm}$. Noch feinere Al_2O_3 -Pulver sind als sogenannte Übergangstonnerden (z. B. γ - oder $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) verfügbar, und auch bei der Sol/Gel-Synthese dünner Ultrafiltrationsmembranen entstehen Schichten aus solchen Übergangsphasen; noch feinere Poren werden auf Basis von Zeolithen, TiO_2 oder Mischoxiden erzeugt. Diese Phasen sind jedoch sowohl bezüglich ihrer eigenen Eigenschaften wie auch bezüglich ihres Verhaltens bei der Weiterverarbeitung mit einer Reihe von Unzulänglichkeiten behaftet:

- Bei der Nutzung von Übergangsphasen des Al_2O_3 (z. B. als $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Ultrafiltrationsmembran mit Porengrößen \geq

ca. 3 nm) ist die chemische und thermische Beständigkeit der Produkte deutlich geringer, als für Korunde. Letztere sind aber bisher nicht in gleicher Feinkörnigkeit herstellbar, weil die Überführung der Übergangstonerden in die α -Phase erst bei höheren Temperaturen abläuft und dann mit einer Vergroßerung der Partikel verbunden ist.

– Unabhängig vom Herstellungsweg zur Synthese von feinkristallinem Böhmit, ausgehend von kommerziellem Böhmit (A. Larbot u. a., High Tech. Ceram. (1987) 143–151) oder durch kontrollierte Hydrolyse organischer Precursoren ("Yoldas-Verfahren", S. Alami-Younssi u. a., J. Membr. Sci. (1995) Special Issue, 123–129), liegen die feinsten mit Al_2O_3 -Membranen (γ -Phase) erzielbaren mittleren Porendurchmesser bei Werten zwischen ca. 3 und 5 nm, wobei der als Zwischenstufe gebildete Böhmit eine stark anisotrope Partikelform des Al_2O_3 erzeugt, welche die Permeabilität um einen Faktor 2–3 vermindert (A.F.M. Leenars u. a., J. Membrane Sci. 24 (1985) 245–260). Die Kombination mit hydrothermaler Behandlung ermöglicht Porengrößen um 2,5 nm, wenn bei so tiefer Temperatur kalziniert wird, daß die vollständige Umwandlung in Al_2O_3 unterbleibt (M.S. Najjar u. a., US-5 139 540: "membrane of . . . alumina containing aluminum-oxygen repeating units and bearing alkoxide groups"). Die Herstellung von nichtmetallisch organischen Membranen mit Porengrößen von weniger als 1–3 nm wurde bisher für Stoffe minderer chemischer Beständigkeit wie Hydroxide, Zeolithe, andere Silikat-Verbindungen sowie auf TiO_2 - und ZrO_2 -Basis beschrieben. Auf dem Gebiet der Al_2O_3 -Werkstoffe wurden Porengrößen zwischen 0,5 und 2,5 nm für "aluminiumoxidische" Massen undefinierter Phase beschrieben, jedoch schließt die sehr spezielle Herstellung aus schwierig zu synthetisierenden, äußerst reaktiven und kompliziert handhabbaren Aluminoxanen eine breitere Nutzbarkeit, z. B. für Filtrationsmembranen, aus (N. v. Thienen, DE - 196 38 442 A1: Wirbelschicht-Hydrolyse in Inertgas mit kleinsten Mengen an Wasserdampf über gekühltem Eis).

– Bei der Herstellung dichter Sinterprodukte ausgehend von Übergangstonerden oder (im Rahmen von Sol/Gel-Verfahren) von Precursoren kommt es zur unvermeidlichen Abfolge einer ganzen Reihe von Phasentransformationen, die alle Keimbildungskontrolliert an zunächst wenigen Stellen des noch porösen Körpers beginnen und sich dann ausgehend von solchen Keimen kugelförmig ausbreiten. Die räumlich heterogene Verteilung der zufälligen Keime läßt unregelmäßige, oft vermkulare Poren- und Kristallitformen entstehen, welche die Eigenschaften ungünstig beeinflussen. Zwar kann diese unerwünschte Gefügeentwicklung im Rahmen von Sol/Gel-Techniken, die von AlOOH ausgehen, durch zusätzliche Beifügung von möglichst feinkristallinen Korund-Keimen weitgehend unterdrückt werden (neuere Ausführungen wie US-5395407 beschreiben z. B. dichte polykristalline Schleifkörper mit mittleren Kristallitgrößen von 0,2–0,4 μm), es ist jedoch bezweifelt worden, ob für Sol/Gel-Verfahren typische Defekte dabei tatsächlich vermieden werden können (A. Krell u. a., EP-678 489 A1).

Es besteht deshalb ein verbreitetes Interesse an der Entwicklung von technisch einfacher handhabbaren Verfahren zur Herstellung von porösen Al_2O_3 -Sinterprodukten mit Porengrößen < 2,5 nm (bei hoher Permeabilität) und von Al_2O_3 -Rohstoffen, welche sowohl die Bedingung von Partikelgrößen < 100 nm erfüllen als auch ganz überwiegend als Korund (α - Al_2O_3) vorliegen. Darüber hinaus müssen Technologien zur Umsetzung solcher Rohstoffe in Sinter-Produkte entwickelt werden. Eine α - Al_2O_3 -Tonerde, die die genannten Forderungen erfüllt, soll im Folgenden kurz als Nano-Korund bezeichnet werden und sei durch die Begrenzung des Parameters D_{50} auf einen Wert < 100 nm definiert; vorteilhafterweise sollte darüber hinaus auch eine enge Verteilung der Partikelgrößen erzielt werden, beschrieben durch $D_{84} \leq 150$ nm. Die bei der Synthese von Nano-Korund zu überwindende Schwierigkeit ergibt sich daraus, daß die beiden Forderungen nach extremer Feinkörnigkeit und α -Phase (Korund) gegensätzliche Synthesebedingungen erfordern:

- die thermodynamisch stabile Korundphase erfordert als letzten Schritt in der Abfolge der Phasenumwandlungen stets die höchste Transformationstemperatur,
- minimale Korngrößen sind dagegen nur bei minimalen Temperaturen zu erhalten.

Ein vorteilhafter Kompromiß wäre am ehesten bei Verwendung von Diaspor als Ausgangsstoff zu erzielen, da dieses Monohydrat als einzige bekannte Vorstufe unter Vermeidung von Übergangsphasen unmittelbar in Korund übergeht, und dies schon bei 450°C bis spätestens 750°C, jedoch ist Diaspor weder aus der Aufbereitung natürlicher Vorkommen noch künstlich synthetisiert (z. B. hydrothermal) mit Partikelgrößen < 100 nm bekannt. Wenn aber der Ausgangsstoff nur grobkörnig verfügbar ist, ist auch die einzigartig niedrige Umwandlungstemperatur nicht zur Herstellung von Nano-Korund zu nutzen.

Sonderwege wie der Hydrolyse aktivierter Aluminiumschichten (Li u. a., J. Mater. Sci. Lett. 15(1996)19, 1713) oder der exothermen Reaktion eines Al-Salzes (Al-Nitrat) mit Harnstoff (Bhaduri u. a., NanoStructured Materials 7(1996)5, 487) haben bisher nicht zu ausreichenden Mengen dispergierbaren Nano-Korundes für Untersuchungen zur Herstellbarkeit von Sinterprodukten geführt. Die meisten bisher verfolgten Entwicklungen gehen deshalb von in den Sol-Zustand überführbaren nanokristallinen Al-Hydroxiden, vorzugsweise von Böhmit (AlOOH), oder von Precursoren der Hydroxide aus. Im erstgenannten Fall ist eine besondere Nähe zu überführungsfähigen Lösungen dadurch gegeben, daß Firmen seit langem kommerziellen Böhmit als Pulver oder Sol anbieten, dessen Kristallitgröße ca. 10 nm beträgt und dessen Partikelgröße je nach Dispergierungszustand mit Werten um 50 nm beschrieben wird (z. B. seitens der Fa. Condea (Hamburg) unter den Bezeichnungen Pural SB bzw. Disperal). Ohne zusätzliche Maßnahmen wie Keim- oder Dotierungszusat. wird ausgehend von einem solchen Rohstoff eine Transformation zu α - Al_2O_3 erst bei $T_\alpha = 1205–1220^\circ\text{C}$ beobachtet.

Im Rahmen der Verwendung von Böhmit der angegebenen Art ist bekannt, daß T_α durch Dotierungen unterschiedlicher Art oder durch Zusatz von Keimen zu niedrigeren Werten verschoben wird. Es ist allerdings auch bekannt, daß dabei eine Transformationstemperatur von 1100°C nicht nennenswert unterschritten werden kann. So senken nach eigenen Untersuchungen Dotierungen wie Ti, Mn, Zr je nach Art der Einbringung T_α auf $1155 \pm 20^\circ\text{C}$, noch etwas günstigere Werte um $1100 \pm 25^\circ\text{C}$ werden durch die Zugabe von 0,5–4% Korund- oder Diaspor-Keimen einer mittleren Partikelgröße von 100–150 nm erreicht. Eine Ausnahme unter den Dotierungen bildet der Zusatz von ZnF_2 , womit eine Transformationstemperatur von 1035°C ermöglicht wird; allerdings fördert Fluor das Kornwachstum von Al_2O_3 , so daß dieser Weg für

die Herstellung feinkörnigerer Korundkristallite nicht gangbar ist. Prinzipiell kann zwar spekuliert werden, ob noch tieferen T_α eventuell mit noch feinkörnigeren α -Keimen < 100 nm denkbar wären, mangels entsprechender Untersuchungsmöglichkeiten blieb aber bisher offen, ob die wirkliche Größe eines solchen Effektes überhaupt relevant wäre. Für solche Untersuchungen in Frage kommende Keime sind aber in definierter Partikelgröße und Reinheit solange nicht verfügbar, wie kein Nano-Korund bekannt ist (die Verwendung lange bekannter, durch Mahlkugelabrieb erzeugter Korundkcimic verbietet sich oft aus Gründen der Reinheit, da wirklich feinkörniger Abrieb vor allem aus SiO₂-haltigen Al₂O₃-Mahlkugeln entsteht). Zwar behaupten Burgard u. a. Untersuchungen zur Korund-Synthese aus Precursoren mit "nanokristallinen α -Al₂O₃-Impfkristallen" durchgeführt zu haben (Jahresbericht des Instituts für neue Materialien, Saarbrücken, 1996, S. 46–49), die angeführte anzahlmäßige Teilchengrößeverteilung weist jedoch auf einen Mittelwert der Volumen-Verteilung der Keime um 170 nm und unterscheidet sich somit kaum von den seit 10 Jahren verfügbaren feinkörnigsten kommerziellen Korundpulvern.

Wegen dieser Schwierigkeiten existieren bisher keine Kenntnisse, die für den Zusatz selbst feinkörnigster Keime eine Senkung der Transformationstemperatur T_α ausgehend von Böhmit der beschriebenen Art um mehr als etwa 150°C, d. h. auf weniger als 1050°C erwarten ließen. Dabei beziehen sich die o. a. Daten der Literatur zu den beobachteten Transformationstemperaturen T_α meist auf die Temperatur des Peaks von DTA-Kurven, aufgenommen mit Aufheizraten von 5–10 K/min; diese Temperatur stimmt näherungsweise mit derjenigen überein, bei der eine vollständige Umwandlung in Korund innerhalb einer Zeit $t < 30$ min zu erzielen ist. Eine teilweise Umwandlung von wenigen Prozent nach langer Zeitdauer ist oft schon bei tieferer Temperatur möglich, technisch aber wenig relevant. Mit mehrstündiger Glühung kann unter Zusatz der feinkörnigsten Keime ein Anteil von 80–100% Korundphase ab ca. 1000°C erzielt werden. Angesichts dieser hohen, bisher nicht unterschrittenen Transformationstemperaturen ist es nicht verwunderlich, daß keine der genannten Maßnahmen bisher zu Entwicklung von redispergierbarem, kommerziell herstellbaren Nano-Korund geführt hat.

Es ist deshalb seit langem versucht worden, das Problem der hohen Transformationstemperaturen und des damit verbundenen Partikelwachstums dadurch zu überwinden, daß ausgehend von Precursoren ein nicht nur bezüglich der Kristallgrößen nanoskaliger, sondern auch in seiner Partikelstruktur auf diesem Niveau dispergierbarer Böhmit als Rohstoff synthetisiert wurde. Herkömmlich erfolgt dies durch Hydrolyse von Al-Alkoxiden in Wasser bei Temperaturen > 70°C, wobei sich Niederschläge bilden, die durch Zugabe von Säure peptisiert werden (B. E. Yoldas, Bull Am. Ceram. Soc. 54(1975)3, 289–290). Die Niederschlagsbildung macht es schwer, die Partikelgröße wie gewünscht zu kontrollieren, und auch die ausgeprägte Form-Anisotropie des entstehenden Böhmites ist für viele Anwendungen ungünstig. Bei extremem Aufwand zur Unterdrückung des Wachstums der Böhmitkristalle (extreme Verdünnung von 0,025 mol Al-sec-Butoxid, des Sols bei auf 8°C verminderter Temperatur) kann allerdings tatsächlich in der anschließenden Kalzination eine beginnende Korundbildung bereits ab 500°C beobachtet werden (ca. 10% Korund nach 4 Stunden – Kamiya u. a., J. Ceram. Soc. Japan I Int. Edition 104(1996)7, 664); zu einer nennenswerten Ausbeute selbst erst der der Korundbildung noch vorangehenden Übergangsphase θ -Al₂O₃ kommt es jedoch erst bei 800°C (das sehr klare θ -Al₂O₃-Röntgendiagramm bei Yu u. a., J. Am. Ceram. Soc. 78 (1995) 11, 3149, wurde irrtümlich als Korund fehlbestimmt). Die eigentliche Transformationstemperatur für die Korundbildung aus optimierten organischen wie anorganischen Precursoren liegt nach übereinstimmenden Angaben der fortgeschrittenen Literatur bei $T_\alpha = 1100 \pm 20^\circ\text{C}$ und somit nicht tiefer, als auch ausgehend von kommerziellem Böhmit (dotiert oder mit Keimen versetzt) bekannt:

- 40 – 1080°C ausgehend von Al-tri-Isopropoxid (Günay u. a., 3. Euro-Ceramics (1993), Bd. 1, 651),
- 1100°C ausgehend von Al-sec-Butoxid oder von Al-Chlorhydrat Al₂(OH)₅Cl · (2..3H₂O) (Oberbach u. a., cfi/Ber. DKG 74(1997)11/12, 719),
- 1095–1113°C ausgehend von Al-Nitrat (Wood u. a., Mater. Res. Symp. Proc. Bd. 180(1990), 97).

45 Angesichts der T_α um 100–200°C verringernden Wirkung von Korund- oder Diaspor-Keimen bei Verwendung kommerziellen Böhmites war deshalb zu erwarten, daß die Einbringung von Keimen in die von Precursoren ausgehenden Verfahren die Korund-Bildungstemperatur auch hier um einen ähnlichen Betrag, d. h. auf 900–1000°C verringert und so kleinere Kristallgrößen ermöglicht. Die bisher aus solchen Versuchen bekannt gewordenen Ergebnisse bestätigen diese Vermutung allerdings nur bezüglich der Temperatur und nur für einzelne der untersuchten Precursoren.

50 Enttäuschenderweise erwies sich die angestrebte Herstellung von Nano-Korund selbst dort, wo T_α tatsächlich reduziert wurde, als auf diesem Wege unmöglich, und gerade fortgeschrittene Untersuchungen mit den feinkörnigsten Keimen weisen im Gegensatz zu den Erwartungen einen völlig fehlenden Einfluß der Keim-Zusätze auf die Korngröße des synthetisierten Korundes aus:

- 55 – Ausgehend von Al-sec-Butoxid sind 10 Masse-% Fe₂O₃-Keime (Hämatit) erforderlich, um T_α auf 970°C zu senken, dennoch ist die "Herstellung von sehr feinem α -Al₂O₃ mit dieser Methode nicht möglich" (Oberbach u. a., cfi/Ber. DKG 74(1997)11/12, 719).
- Ausgehend von Al-Chlorhydrat Al₂(OH)₅Cl · (2..3H₂O) kann T_α zwar sogar auf 750°C vermindert werden, jedoch wird eine Kristallgröße von ca. 60 nm (bei größerer, nicht spezifizierter Partikelgröße!) nur dann aufrecht erhalten, wenn die Kalzinierungstemperatur auf 700°C begrenzt wird, während zur vollständigen Entfernung des für die weitere Nutzung des Syntheseproduktes ungünstigen Chlors 900°C erforderlich sind. Ein dritter Nachteil neben Partikelgröße und Chlorgehalt besteht in der Notwendigkeit der Verwendung des sehr speziellen, schwierig herzustellenden Precursors Al₂(OH)₅Cl · (2..3H₂O): wird statt dessen unbehandeltes Al-Chlorid eingesetzt, so beträgt T_α trotz Keimzusatz 1100°C (Oberbach u. a., cfi/Ber. DKG 74(1997)11/12, 719). Die wichtige Rolle des Chlors für die innere Defektstruktur der kalzinierten Gele und somit für das weitere Transformationsverhalten wurde auch von anderer Seite bestätigt (Wood u. a., Mater. Res. Symp. Proc. (1990), Bd. 180, 97).
- 60 – Dieses Problem versuchten Sharma u. a. (J. Am. Ceram. Soc. 81 (1998) 10, 2732–34) ausgehend von üblichem Al-Chlorid AlCl₃ · 5H₂O und unter Zusatz von 4% α -Al₂O₃-Keimen auf dem (aufwendigen) Wege einer Hydrother-

mal-Behandlung zu lösen. Zwar konnte damit für diesen Precursor die zur vollständigen Umwandlung der Vorstufen in Korund erforderliche Temperatur auf 950°C verringert werden, wobei die mittlere Partikelgröße aber auf 111 nm anstieg (gegenüber 60–70 nm im noch Böhmit-haltigen Hydrothermal-Produkt).

– Auch die Substitution der Chloride durch Al-Nitrat führte bisher nicht zu Nano-Korund mit einem Medianwert der volumenmäßigen Verteilung von $D_{50} < 100$ nm; überraschenderweise ergeben dabei auch zusätzlich eingebrachte Nano-Korundkeime kein feinkristallineres Syntheseprodukt. Zwar berichtet DE-195 15 820 A1 (D. Burgard u. a.) von einem bei 1050°C kalzinierten Korundpulver mit Teilchengrößen zwischen 40 und 60 nm, der Hauptautor präzisiert aber an zwei anderen Stellen diese Aussage in wesentlichen Punkten. (1) Eine Publikation von Ma, Burgard und Naß (Jahresbericht des Instituts für neue Materialien, Saarbrücken, 1994, S. 65–67) zeigt, daß es sich bei der Angabe der Offenlegungsschrift um eine röntgenographisch bestimmte Primärkristallitgröße handelt. (2) Bei ansonsten gleichem Verfahren wird unter Zusatz von Korund-Keimen trotz reduzierter Korund-Bildungstemperatur überraschenderweise keine feinere Kristallitgröße erzielt, sondern eine ähnliche Primärteilchengröße von 50–60 nm beobachtet, gemessen am Maximum der anzahlmäßigen Verteilung (D. Burgard u. a., Jahresbericht des Instituts für neue Materialien, Saarbrücken, 1996, S. 46–49); die angeführte anzahlmäßige Verteilungskurve des redispergierten Syntheseproduktes zeigt, daß D_{50} der volumenmäßigen Verteilung im Bereich 130–170 nm liegt und somit gegenüber den feinkörnigsten kommerziellen Tonerden nicht verringert werden konnte. Die verwendeten Keime werden als "daraus [aus dieser Synthese] hergestelltes nanokristallines $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ " beschrieben, ohne die Eigenschaften näher zu quantifizieren.

– $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und Hämatit-Keime wurden auch im Rahmen der glycothermalen Synthese von Korundpartikeln ausgehend von in Butandiol gelöstem Gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) verwendet. Zwar konnte die Partikelgröße des gebildeten Korunders durch eine wachsende Konzentration von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Keimen von 3–4 μm auf schließlich 100–200 nm vermindert werden, die Herstellung von Nano-Korund war jedoch nicht möglich.

Zusammenfassend sind die Nachteile des bekannten Standes der Technik dadurch zu beschreiben, daß kein Verfahren existiert, mit dem ein chlorfreier Nano-Korund mit einer durch $D_{50} < 100$ nm beschriebenen Partikelgrößenverteilung in einer zur Weiterverarbeitung in Sinterprodukten ausreichender Menge mit oder ohne Nutzung von Keimen herstellbar wäre; der Ausdruck chlorfrei beschreibt hierbei Zusammensetzungen mit weniger als 0,05 Massen-% Chlor (z. B. als Verunreinigung). Auch sind weder aus solchem Nano-Korund herstellbare Sinterkorund-Produkte mit Submikrometer- oder Nanostrukturen noch aus einfach handhabbaren Rohstoffen herstellbare nanoporöse Al_2O_3 -Sinterprodukte mit Porengrößen im Bereich zwischen 0,5 und 2,5 nm bekannt.

Aufgabe der Erfindung ist daher die Beschreibung eines auf chlorfreien Precursoren der Al-Hydrate bzw. -Hydroxide aufbauenden und für technische Maßstäbe handhabbaren Verfahrens zur Herstellung von redispergiertem Nano-Korund bei Temperaturen $\leq 950^\circ\text{C}$ und von nanoporösen Al_2O_3 -Sinterprodukten sowie die Beschreibung von pulverförmigen oder gesinterten Korund-Produkten und deren Herstellung.

Die Charakterisierung des Nano-Korunders durch $D_{50} < 100$ nm grenzt das angestrebte Rohstoff-Produkt von den bisher feinkörnigsten kommerziell verfügbaren Korundpulvern ab, welche mittlere Partikelgrößen ≥ 150 nm aufweisen und aus denen zwar noch Fraktionen < 200 nm, jedoch kaum noch nennenswerte Anteile < 100 nm abtrennen sind. Die Zielsetzung eines für technische Maßstäbe handhabbaren Verfahrens schließt Methoden aus, die nur äußerst geringe Tagesproduktionen ermöglichen (wie die oberflächliche Hydrolyse von Aluminium-Metall oder das explosionsartige Verglühen von Aluminium-Metallfäden) oder bei denen die Ausbeute an feinkörnigen, redispergierten Korundpartikeln < 100 nm weniger als 25% des insgesamt anfallenden Al_2O_3 ausmacht.

Aufgabe der Erfindung ist weiterhin die Herstellung dichter und poröser gesinteter Korund-Produkte aus dem erfindungsgemäß hergestellten Nano-Korund oder seinen speziellen Vorstufen und die Beschreibung solcher Produkte.

Der Begriff Korund kennzeichnet dabei für Pulver und Sinterkeramiken Zusammensetzungen von mehr als 98% Al_2O_3 , die erfindungsgemäß hergestellt werden, wobei das Aluminiumoxid zu mehr als 60% (in Pulvern) und zu mehr als 75% (in Sinterprodukten) als Korundphase ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) vorliegt und mit den für solche Produkte üblichen, das Sinterverhalten beeinflussenden Dotierungen oder Verunreinigungen versehen sein kann; diese Dotierungen oder Verunreinigungen können auf bekannte Art eingebracht werden. Hinsichtlich des Korundanteils des Al_2O_3 sind in Pulvern höhere Gehalte von mehr als 80% und in Sinterprodukten solche von mehr als 95% bevorzugt, jedoch ist der quantitativ exakte röntgenographische Nachweis oft schwierig wegen des unterschiedlichen Kristallisationsgrades der unterschiedlichen Al_2O_3 -Phasen. Speziell in synthetisierten, überwiegend als Korundphase vorliegenden Pulvern kann ein im Vergleich mit Sinterprodukten höherer Restgehalt an Übergangphasen dann toleriert werden, wenn die Teilchenstruktur eine ausreichende Redispergierbarkeit auf dem geforderten Niveau der volumenmäßigen Partikelgrößenverteilung gewährleistet; beim Sintern wirken die Korundpartikel des Pulvers dann auf den Restgehalt an Übergangphasen als Keime und sichern die Entwicklung einer homogenen Gefügestruktur.

Die Herstellung nanoporöser Al_2O_3 -Sinterprodukte ohne Einschränkung auf einen speziellen Phasenbestand und mit Porengrößen im Bereich zwischen 0,5 und 2,5 nm aus einfach handhabbaren Rohstoffen ist eine weitere Aufgabe der Erfindung.

Die Aufgabe wird durch die in den unabhängigen Ansprüchen angegebenen Merkmale gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von redispergiertem Nano-Korund mit einer mittleren Partikelgröße $D_{50} < 100$ nm unter Zusatz von Keimen, welche in der abschließenden Glühung die Transformation von Korund fördern erfolgt nach folgenden Schritten:

– Der chlorfreien anorganischen Precursor-Lösung oder Precursor-Sol werden Keime beigefügt, welche die abschließende Korundbildung begünstigen. Für das hier beschriebene Verfahren haben sich Keimkonzentrationen zwischen 2 und 20 Massen-% (bezogen auf die Al_2O_3 -Ausbeute) als günstig erwiesen.

Bekannte Keimarten sind Korund-($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), Diaspor- oder Hämatit-($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) Kristalle. Da Keime vor allem

DE 199 22 492 A 1

- dann wirksam sind, wenn sie sehr feinkörnig vorliegen, benutzen bekannte Verfahren (z. B. bei der Sol/Gel-Herstellung von dichtgesinterten Korund-Schleifmitteln mit Submikrometer-Gefüge aus kommerziellem Böhmit) Korundkeime, die durch Mahlkugelabrieb oder Klassierung größerer Tonerden gewonnen werden müssen. Beides ist schwierig und wenig wirtschaftlich. Dagegen wird die Verwendung feinst-kristalliner Keime im Zuge der vorliegenden Erfindung dadurch wesentlich erleichtert, als das erfundungsgemäße Produkt Nano-Korund selbst als Keim-Material für folgende Synthesen eingesetzt werden kann.
- Die Hydrolyse der Lösung oder des Sols wird durch Hinzufügen einer Base im Mol-Verhältnis Base: Precursor = 1 bis 3 herbeigeführt.
- Daran schließt sich eine Alterung bei Temperaturen von 60 bis 98°C für 1 bis 72 h an.
- Die Kalzinierung der hydrolysierten und gealterten Lösung oder des Sols zur Überführung der hydrolysierten Precursoren in quasi-amorphe Zwischenphasen (Al-Hydroxid) und dann zu Übergangstonerden erfolgt bei 350–650°C, vorteilhafterweise zwischen 400°C und 600°C für 0,5–2 h.
- Die Glühung zur Korundbildung erfolgt bei Temperaturen < 950°C. Zur Aufrechterhaltung einer feinen Partikelgröße sind Zeiten von 0,5–1 h günstig, vorteilhafte Ergebnisse werden bei 650–900°C erzielt.
- Wenn die Glühung im oberen Bereich dieses Temperaturintervalls erfolgt, geht sie mit einer partiellen Bildung erster Sinterhälse zwischen einzelnen der Pulverpartikel einher. Im Falle einer für die weitere Verwendung des Pulvers notwendigen Redispersierung kann diese z. B. durch Mahlung erfolgen. So, wie in den bekannten, an die o. a. Arbeit von Yoldas angelehnten Verfahren der entstehende gröbere bzw. agglomerierte Teil des gebildeten Böhmits durch übliche Verfahren wie Zentrifugieren und Dekantieren abgetrennt wird, ist es auch hier möglich, verbleibende Agglomerat-Reste auf gleiche Weise von den redispersierten Einzelpartikeln abzuscheiden. Dies ist im Rahmen des erfundungsgemäßen Verfahrens insbesondere deshalb vorteilhaft möglich, weil hier der Nachteil anderer Verfahren, die nur eine unwirtschaftlich geringe Ausbeute an redispersierbaren Korundpartikeln < 100 nm von weniger als 25% des insgesamt anfallenden Al_2O_3 erzielen, vermieden wird.
- Im Zuge der Kalzinierung wird vorteilhafterweise ein Korund-Anteil des Al_2O_3 von mehr als 80% erzeugt. Falls dafür jedoch (bestimmt durch die konkrete Form der vorangegangenen Synthese) eine Kalzinierungstemperatur von 800–900°C erforderlich ist, kann es mit Blick auf die angestrebte gute Redispersierbarkeit des kalzinierten Nano-Korundes und mit Rücksicht auf die dem entgegenwirkende, ab etwa 800°C einsetzende Sinterhalsbildung vorteilhaft sein, eine tiefere Kalzinierungstemperatur zwischen 650 und 800°C zu bevorzugen und im Kalzinierungsprodukt einen geringeren Korundanteil von 70–80% in Kauf zu nehmen. Eine ungünstige Beeinflussung der Gefügeentwicklung beim Sintern, wie dies z. B. als Entwicklung vernikularer, inhomogener Porenstrukturen beim Sintern undotierter oder nicht mit Korundkeimen versetzter Übergangstonerden bekannt ist, tritt hierbei nicht auf, da das erfundungsgemäß hergestellte Kalzinationsprodukt in jedem Fall ganz überwiegend aus Korund besteht und somit genügend Keime für die homogene Umwandlung des Restgehaltes an Übergangstonerden in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ beim Sintern bietet.
- Das Verfahren wird im Interesse extremer Feinkörnigkeit und Homogenität des erzeugten Nano-Korundes vorteilhaft beeinflusst, wenn zwischen Kalzinierung (Überführung des quasi-amorphen Hydroxids in Übergangstonerden) und Korundbildung eine zusätzliche Mahlung der Übergangstonerden erfolgt. Die Mahlung in einem Alkohol ist besonders vorteilhaft, da hier die in Wasser mögliche Bildung von Hydrat-Bindungen zwischen den feinkristallinen Partikeln unterbunden wird.
- Während die die Korundbildung fördernde Wirkung von Keimen zum allgemeinen Grundwissen der Fachwelt gehört und anderseits bisher die Unmöglichkeit dokumentierte ist, damit die spezielle Aufgabe der Herstellung von Nano-Korund im oben beschriebenen Sinne zu lösen, besteht der Kern des erfundungsgemäßen Verfahrens in der überraschenden Erkenntnis einer qualitativ andersartigen, bisher unbekannten Wirkung von Keimen, wenn sie in besondere, für anorganische und organische Precursoren zu unterscheidende Verfahren der Hydrolyse dieser Precursoren eingebunden werden.
- Das erfundungsgemäße Verfahren ermöglicht dann nicht nur die Reduzierung der erforderlichen Korundbildungstemperatur auf $T_\alpha \leq 950^\circ\text{C}$, sondern verbindet damit die Erzeugung redispersierbarer Pulverpartikel mit einer mittleren Partikelgröße der volumenmäßigen Verteilung von $d_{50} < 100 \text{ nm}$ auf einfache, in der Technik umsetzbare Art. Unerwarteterweise sind damit nicht nur poröse und dichte Sinterprodukte der Korundphase mit entsprechend kleineren Poren- oder Gefügekorngroßheit herstellbar, sondern es verläuft die Korundsynthese anders als bekannt über ein quasi-amorphes Al-Hydroxid, welches noch vor der Korundbildung zur Entstehung feinkörnigerer Übergangsphasen des Al_2O_3 führt. Dadurch können ausgehend von einfach handhabbaren Rohstoffen nanoporöse Al_2O_3 -Sinterprodukte mit Porengrößen im Bereich zwischen 0,5 und 2,5 nm hergestellt werden, die sich von vorbekannten nanoporösen Keramiken durch ihren stofflichen, eine hohe chemische Stabilität gewährleistenden Aufbau aus Al_2O_3 und durch die einfachere Herstellung unterscheiden.
- Die Herstellung von redispersierbarem Nano-Korund mit einer mittleren Partikelgröße $D_{50} < 100 \text{ nm}$ kann auch so durchgeführt werden, daß als Ausgangsstoffe organische Precursoren eingesetzt werden. Diese werden ebenfalls unter Zusatz von Keimen, die die Bildung von Korund fördern, in einem flüssigen Medium zu einer Lösung oder einem Sol verarbeitet. Anschließend erfolgt die Hydrolyse der Lösung oder des Sols entweder unter Wasserausfluß durch Hinzufügen der Precursor-Lösung oder des Precursor-Sols zu Wasser bei einem Mol-Verhältnis Wasser : Precursor > 3, wobei ebenfalls eine Säure zugegeben wird, die einen pH = 3–5 während der Hydrolyse einstellt, oder die Hydrolyse wird dadurch herbeigeführt, daß der Precursor-Lösung oder dem Precursor-Sol eine durch das Mol-Verhältnis Wasser : Precursor ≤ 3 begrenzte Wassermenge und komplexbildende Liganden zugesetzt werden.
- Die Alterung wird stufenweise bei $\leq 50^\circ\text{C}$ innerhalb von 5 h und anschließend bei 80°C bis 98°C innerhalb von 1–24 h durchgeführt. Die anschließende Kalzinierung und Glühung erfolgt analog dem Verfahren bei Einsatz von anorganischen Precursoren. Nach diesen beiden Verfahrensvarianten hergestellte redispersierbare Nano-Korunde können in Pulverform oder als dichte oder poröse kompakte Körper, Schichten oder Granulate vorliegen.
- Das erfundungsgemäße redispersierbare Nano-Korund-Pulver hat dabei einen Medianwert der Partikelgrößenvertei-

DE 199 22 492 A 1

lung $D_{50} < 100$ nm, und weist weiterhin vorteilhafterweise eine enge Breite der Größenverteilung isometrisch geformter Partikel $D_{84} \leq 150$ nm, weniger als 0,05 Ma.-% Chlor und mindestens 60% α -Al₂O₃ auf.

Die erfundungsgemäßen dichtgesinterten Korund-Granulate oder Sinterkorundkörper werden vorzugsweise bei $\leq 1450^\circ\text{C}$ gesintert und weisen dann eine mittlere Korngröße des Gefüges von $\leq 0,6 \mu\text{m}$ auf.

Die erfundungsgemäße Herstellung von gesinterten porösen oder dichten Keramikschichten betrifft hier poröse Korund-Membranen im Porositätsbereich zwischen typischerweise 10 und 100 nm sowie dichte Sinterkorund-Beschichtungen. Die Herstellung erfolgt analog der Verfahren zur Herstellung von Nano-Korund. Angelehnt an bekannte Sol/Gel-Verfahren kann die Formgebung dadurch erfolgen, daß die hydrolysierten Lösungen oder Sole mit üblichen Maßnahmen auf porösen oder dichten Substraten abgeschieden und getrocknet werden; für andere Anwendungen, z. B. die Herstellung gesinteter Schleifmittel, sind andere Formen, z. B. Granulate unterschiedlicher Größen, durch bekannte Verfahren der Gelbildung oder der Fest/Flüssig-Trennung und Trocknung herzustellen (z. B. Rotationsverdampfung, Sprühtröcknung, Gefriertrocknung).

Zur Herstellung von porösen oder dichten Sinterprodukten wird die angestrebte Dichte entweder schon im Zuge der für die Korundbildung erforderlichen Glühung erreicht oder wird in einer zusätzlichen Sinterbehandlung erzielt.

Das erfundungsgemäße Verfahren zur Herstellung nanoporöser Al₂O₃-Sinterprodukte (z. B. Filtrationsmembranen, Gasdiffusionsbarrieren, gesinterte Granulate für die Katalyse oder als Adsorptionsmittel) beinhaltet folgende Schritte.

Als Ausgangsstoffe dienen entweder chlorfreie anorganische Precursoren in Form von Salzen oder organische Precursoren in Form von Verbindungen des Aluminiums, wie z. B. Alkoxide.

Für die anorganische Variante wird bevorzugt Al-Nitrat eingesetzt, jedoch sind auch andere Verbindungen verwendbar, die leicht in Wasser löslich sind und möglichst rückstandslos pyrolysiert werden können. Für die industrielle Handhabung stellt die wäßrige Verarbeitung speziell der anorganischen Salze einen besonderen Vorteil dar. Die Konzentration der wäßrigen Salzlösungen oder Sole sollte zwischen 0,01 und 5 M liegen. Während niedrigere Konzentrationen unwirtschaftlich sind, erschweren höhere Konzentrationen den Syntheseprozess und verursachen ein unerwünschtes Kristallitwachstum. Bevorzugt sind einmolare Lösungen.

In beiden Verfahrensvarianten mit anorganischen oder organischen Precursoren können zusätzlich 1–5 Masse-% Modifikatoren, wie nichtionische Tenside (z. B. Sorbitanester), anionische oberflächenaktive Stoffe, anorganische oder organische komplexbildende Liganden (z. B. Acetylaceton, Ethylacetone-Acetat, Diole) den Hydrolysevorgang dadurch positiv beeinflussen, daß sie der Bildung von Agglomeraten entgegenwirken und so die Größe der synthetisierten Partikel vermindern, die Breite der Partikelgrößenverteilung verengen und die Herausbildung einer gleichmäßigen, isometrischen Partikelform begünstigen.

Im Fall chlorfreier anorganischer Precursoren erfolgt die Herstellung der Lösung oder des Sols in einem flüssigen Medium. Die Precursor-Lösung oder das Precursor-Sol werden dann durch Hinzufügen einer Base im Molverhältnis Base : Precursor = 1 bis 3 einer kontrollierten Hydrolyse unterzogen; Beispiele geeigneter Basen sind NH₄OH, (NH₂)₂CO, (NH₄)HCO₃, (CH₃)₃NHOH. Der kontrollierte Ablauf der Hydrolyse ist entscheidend für die Realisierung der aufgaben-gemäßen feinkristallinen Strukturen. Die Alterung erfolgt bei einer Temperatur von 60–98°C für einen Zeitraum von 1–72 Stunden. Im Ergebnis entsteht ein quasi-amorphes Al-Hydroxid, welches sich gravierend von bekannten, üblicherweise kristallisierten Hydrolyse-Produkten wie Gibbsit (Al(OH)₃) oder Böhmit (AlOOH) unterscheidet. Einer der resultierenden Vorteile ist die Vermeidung stark anisotroper Partikelformen und die sich daraus u. a. ergebenden Möglichkeiten zum Aufbau nanoporöser Al₂O₃-Filtrationsmembranen verbesselter Permeabilität.

Für die Verwendung organischer Precursoren sind organische Lösungsmittel, z. B. Alkohole mit Kettenlängen < 8, erforderlich. Die Struktur der gebildeten Lösungen oder Sole und das Kalzinierungsverhalten der Gels unterscheiden sich in Abhängigkeit vom Wassergehalt des Hydrolyse-Mediums. Werden (i) Al-Alkoxide mit Kettenlängen < 8 unter erheblichem Wasserüberschub in das o. a. quasi-amorphe Al-Hydroxid überführt (z. B. bei einem Molverhältnis Precursor: H₂O > 50), so muß die in Wasser befindliche Lösung oder das Sol durch Zugabe von Substanzen wie HNO₃ oder NH₄NO₃ auf pH = 3–5 eingestellt und so stabilisiert werden. Erfolgt dagegen (ii) die Hydrolyse in einer Umgebung mit geringerem, im Zuge der Hydrolyse überwiegend gebundenem Wasseranteil (Molverhältnis Wasser : Precursor ≤ 3), so findet sich das Hydrolyseprodukt in einer vom organischen Lösungsmittel dominierten Umgebung und muß in seinem Dispergierungszustand durch geeignete komplexbildende Liganden stabilisiert werden (z. B. Acetylaceton, Ethylacetone-acetat). In beiden Varianten (i) wie (ii) wird die Precursor-Lösung oder das Sol zunächst für eine Zeitspanne von weniger als 5 Stunden bei nicht mehr als 50°C (z. B. bei Raumtemperatur) gehalten, gefolgt von einer 1- bis 24-stündigen Alterungsperiode bei erhöhter Temperatur im Bereich von 80–98°C.

Im Falle der Herstellung von porösen Membranen werden Lösung oder Sole durch bekannte Maßnahmen auf einem porösen Substrat abgeschieden und getrocknet. Für andere Anwendungen (wie z. B. als Katalysatorträger in Form von Granulaten oder von makroskopischen Körpern definierter Geometrie) sind dagegen andere flüssige oder trockene Formgebungsverfahren wie Gelbildung, Gießen und kaltostatisches Pressen oder Verfahren der Fest/Flüssig-Trennung (z. B. Rotationsverdampfung, Sprühtröcknung, Gefriertrocknung) nutzbar.

Das quasi-amorphe Al-Hydroxid-Zwischenprodukt kann schon bei niedrigen Temperaturen in Al₂O₃ überführt werden, wobei die Ausführungsbeispiele zeigen werden, daß je nach Prozeßweg und Kalzinierungstemperatur unterschiedliche Al₂O₃-Modifikationen einstellbar sind (z. B. ist es für die Verwendung als Katalysator oft vorteilhaft, kristalline Phasen [wie α -Al₂O₃] mit inhärenten katalytischen Eigenschaften zu vermeiden und statt dessen ein amorphes Produkt zu erzeugen). Zum Zweck der Überführung in ein Al₂O₃-Produkt erfolgt je nach angestrebtem Sinterzustand eine thermische Behandlung zwischen 350°C und 750°C. Diese Temperatur kann durch Zusatz von Al₂O₃-Keimen der gewünschten Phase niedrig gehalten werden, was zu besonders kleinen Partikel- und somit Porengrößen führt.

Falls speziell poröse Korund-Produkte hergestellt werden sollen, ist eine Glühung bei Temperaturen $\leq 950^\circ\text{C}$, vorzugsweise bei 650–900°C, erforderlich.

Die Aufgabe der Herstellung dichter oder poröser Sinterprodukte aus dem erfundungsgemäßen Nanokorund oder seinen speziellen Vorstufen ist dann besonders vorteilhaft lösbar, wenn das Risiko schrumpfungsbedingter Defektentstehung dadurch verhindert wird, daß in Abwandlung des oben beschriebenen Verfahrens, bei dem die Formgebung analog

DE 199 22 492 A 1

zu bekannten Sol/Gel-Verfahren noch vor der Kalzinierung erfolgt, dieser Schritt bei pulvertechnischen Verfahren erst nach erfolgter Korundbildung vorgenommen wird; zweckmäßigerweise wird das Pulver zwischen der zur Korundbildung erforderlichen Glühung und der Formgebung deagglomeriert, z. B. durch Mahlung. Ein solches Verfahren ist unabhängig von der speziellen Form der erzeugten Produkte anwendbar, es ist für Körper regelmäßiger Geometrie ebenso nutzbar wie für irregulär geformte Produkte (z. B. Schleifmittel-Körner oder Sintergranulate als Katalysatorträger) – entscheidend ist nur die Verbindung einer ausreichend hohen relativen Dichte der "grünen" (d. h. noch ungesinterten) Formkörper von mehr als 55% mit einer optimal-homogenen Packungsstruktur der deagglomerierten Nano-Partikel. Eine solche Pulvertechnologie unter Verwendung des erfundungsgemäßen Nano-Korundes eliminiert in den geformten Produkten (Membranen, Beschichtungen, Sintergranulate, Sinterformkörper) den defektbildenden Einfluß von Schwindungen, wie sie mit der Trocknung von Sohlen oder Gelen, der Umwandlung der Hydroxide in Al_2O_3 oder den Phasenumwandlungen des Al_2O_3 bei wachsender Temperatur bis zur Korundbildung verbunden sind.

Bei Abscheidung speziell von Korund-Schichten können wegen dieser verminderten Gesamt-Schwindung wie auch wegen der dann vielfältigeren Beschichtungsmöglichkeiten dickere Schichten erzeugt werden als im Rahmen der Sol/Gel-Verfahren. Gleichzeitig wird durch die geringe Partikelgröße des Nano-Korundes der von Sol-Gel-Prozessen bekannte Vorteil hoher Sinteraktivität aufrechterhalten. Auf diese Weise werden dichte Sinterkorundschichten mit Submikrometer-Gefügen mittlerer Korngröße $\leq 0,5 \mu\text{m}$ schon bei Temperaturen $\leq 1250^\circ\text{C}$ erzeugt.

Eine besonders vorteilhafte Ausschöpfung des hohen Potentials an Sinterfähigkeit, das Nanopartikel auszeichnet, ist dann gegeben, wenn es gelingt, eine möglichst ideale Homogenität der Partikelpackung in der abgeschiedenen, zunächst noch ungesinterten Schicht zu realisieren, z. B. durch Abscheidung der Partikel des hydrolysierten Soles oder aus einer Suspension ideal dispergierten Nano-Korundes per Elektrophorese. Bei entsprechender Homogenität der Partikelpackung, die natürlich auch mit anderen bekannten Verfahren zu erzielen ist, kann die Temperatur zur Herstellung dichter Sintergefüge auf Werte $\leq 1150^\circ\text{C}$ reduziert und die Korngröße des Sinterproduktes auf Werte $\leq 0,4 \mu\text{m}$ verringert werden.

Darüber hinaus sind elektrophoretische Prozesse natürlich auch zur Abscheidung von Beschichtungen aus Suspensionen der erfundungsgemäß kalzinierten Übergangsphasen oder des quasi-amorphen Al-Hydroxid-Zwischenproduktes nutzbar und können auch für poröse metallische Substrate angewandt werden.

Die erfundungsgemäß hergestellten Produkte weisen folgende hervorragende Merkmale auf, die teilweise an spezielle Herstellungsbedingungen gebunden sind:

- Nanoporöse Al_2O_3 -Sinterprodukte erfundungsgemäßer Herstellung können aus beliebigen Phasen des Al_2O_3 bestehen und zeigen einen mittleren Poren Durchmesser von 0,5–2,5 nm bei mindestens 30 Vol.-% Porosität.
- Redispergierbarer Nano-Korund, hergestellt nach dem erfundungsgemäßen Verfahren unter Nutzung von Keimen, die die Korundbildung fördern, ist gekennzeichnet durch einen Medianwert der Partikelgrößenverteilung $D_{50} < 100 \text{ nm}$ der volumenmäßigen Verteilung. Besonders vorteilhafte Verfahrensvarianten ermöglichen eine enge Breite der Größenverteilung isometrisch geformter Partikel mit $D_{84} \leq 150 \text{ nm}$.
- Erfundungsgemäß hergestellte und im Temperaturbereich zwischen 650 und 1250°C gesinterte poröse Al_2O_3 -Sinterprodukte (z. B. Filtrationsmembranen, Sintergranulate als Katalysatorträger) zeigen einen Phasenbestand von mehr als 80% Korund verbinden mittlere Porengrößen von 10–100 nm mit einer offenen Porosität > 30 Vol.-%. Der hohe Korundanteil ermöglicht eine hohe chemische und thermische Stabilität. Besonders vorteilhafte diesbezügliche Eigenschaften werden mit Korundanteilen > 96% erreicht.
- Dichte, erfundungsgemäß hergestellte und bei Temperaturen $\leq 1250^\circ\text{C}$ gesinterte Korund-Schichten auf einem stofflich andersartigen Substrat (z. B. Metall), Granulate oder Sinterformkörper zeigen mittlere Korngrößen der Gefüge von nicht mehr als $0,5 \mu\text{m}$, im Fall von Dichtesintertemperaturen $\leq 1150^\circ\text{C}$ werden noch feinere Gefügekorngrößen $\leq 0,4 \mu\text{m}$ erzielt. Das Al_2O_3 der dichtgesinterten Produkte zeigt einen Korundanteil von 100%.
- Dichte, erfundungsgemäß hergestellte Granulate oder Sinterformkörper, gesintert bei Temperaturen $\leq 1450^\circ\text{C}$, bestehen aus Korund mit einer mittleren Korngröße des Gefüges $< 0,6 \mu\text{m}$.

Im weiteren wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen erläutert.

50 Beispiel 1

Alle hier beschriebenen Versuche verzichten auf die Verwendung chlorhaltiger Precursor-Ausgangsstoffe.

Beispiel 1 beschreibt die Herstellung von pulverbörmigem Nano-Korund aus einem anorganischen Precursor und unter Verwendung von Diaspor-Keimen. In 1000 ml einer einmolaren wäßrigen Aluminiumnitratlösung ($\text{pH} < 2$) wurden 5,1 g Diaspor-Kristalle ($< 0,1 \mu\text{m}$) dispergiert. Nach Erwärmung auf 75°C wurde zwecks Hydrolyse der Aluminiumverbindung eine Ammoniaklösung zugesezt, bis ein Mol-Verhältnis $[\text{NH}_4\text{OH}]/\text{Al}^{3+} = 2,5$ erreicht war; der pH-Wert stieg dabei auf 4,5. Nach dreitägiger Alterung wurde das keimhaltige Sol gefriergetrocknet und die trockene Substanz in einem Elektro-Ofen an Luft für 1 Stunde bei 850°C kalziniert. Die Pulverausbeute betrug in diesem Versuch 150 g und unterscheidet das Verfahren deutlich von in der Literatur beschriebenen Synthesen, die nur Kleinstmengen ergeben.

60 Das so gebildete Nano-Korundpulver weist röntgenographisch einen Korundgehalt zwischen 90 und 100% auf (genauere Aussagen sind wegen der o. a. Schwierigkeiten der Messung nur unter größerem Aufwand möglich). Im Rasterelektronen-Mikroskop zeigt das Produkt eine typische Größe kugelförmiger Teilchen zwischen 25 und 60 nm.

Nach einer 6ständigen Dispergierungsmahlung der wäßrigen Suspension ($\text{pH} = 4$) in einer schnellaufenden Horizontal-Rührwerkskugelmühle mit abriebarmen Mahlkugeln aus teilstabilisiertem ZrO_2 (+ 3 mol.-% Y_2O_3) und Abtrennen einer Minderheit von ca. 25 Vol.-% verbliebener Agglomerate mittels Zentrifugierung wird mittels Zeta-Sizer (Fa. Malvern, Meßprinzip: Photonenkorrelationsspektroskopie) eine volumenmäßige Partikelgrößenverteilung bestimmt, die durch folgende Parameter gekennzeichnet ist:

$$D_{16} = 47 \text{ nm}, D_{50} = 59 \text{ nm}, D_{84} = 65 \text{ nm} (D_{90} = 67 \text{ nm}).$$

DE 199 22 492 A 1

Zum Vergleich seien die ebenfalls mit dem Zeta-Sizer der Fa. Malvern bestimmten Daten der volumenmäßigen Partikelverteilung einer Fraktion < 0,2 µm, abgetrennt aus einer der feinkörnigsten kommerziellen Tonerden (TM-DAR, Boehringer Chemicals Japan) angegeben; die Angaben in Klammern beziehen sich auf Vergleichsmessungen derselben Probe mit der Zentrifuge SA-GP3 der Fa. Shimadzu: D₁₆ = 218 nm (115 nm), D₅₀ = 244 nm (140 nm), D₉₀ = 272 nm (190 nm). Unabhängig von der begrenzten Exaktheit der unterschiedlichen Meßverfahren ist offensichtlich, daß das erfindungsgemäße Produkt einen qualitativen Sprung selbst gegenüber dieser Fraktion des kommerziellen Rohstoffes darstellt. Eine mit dem erfindungsgemäßen Produkt vergleichbare feinkörnigere Fraktion < 100 nm ist dagegen aus dem fortgeschrittenen kommerziellen Pulver gar nicht zu wirtschaftlich relevanten Anteilen zu gewinnen, da ihr Anteil offenbar weniger als 10% ausmacht.

In einem zweiten Versuch wurde die Kalzinierungstemperatur auf 785°C vermindert. Selbst unter dieser Bedingung betrug der Korundgehalt des Produktes noch mehr als 60%. Die nach der Dispergierungsmahlung bestimmte volumenmäßige Partikelgrößenverteilung war mit D₁₆ = 34 nm, D₅₀ = 48 nm, D₈₄ = 60 nm deutlich feiner als im ersten Versuch.

Ein dritter Versuch entsprach in allen Bedingungen dem ersten, nur daß hier die klassierten Diaspor-Keime < 0,1 µm durch eine gleiche Menge des (unklassierten) α-Al₂O₃-Mahlproduktes der Dispergierungsmahlung des ersten Versuches ersetzt wurden. Nach Kalzinierung bei 850°C war der Phasenbestand so, wie für den ersten Versuch beschrieben. Bei unverändert gleichachsiger Charakter war die Partikelform eckiger mit ungleichmäßigen Kanten der Teilchen. Das Pulver wies eine im Vergleich zum ersten Versuch breitere Verteilung mit einem etwas größeren Medianwert von D₅₀ = 63 nm bei D₈₄ = 81 nm (D₉₀ = 86 nm) auf.

Beispiel 2

5

10

15

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Zur Sol/Gel-Herstellung eines nanoporösen amorphen Al₂O₃-Sinterproduktes mit mittlerer Porengröße < 2,5 nm wurden 0,1 Mol Aluminium-Sec-Butylat (ASB) zunächst mit 0,1 Mol Ethylacetacetat (EtAc) komplexiert und anschließend in 0,5 Mol Isopropanol gelöst. Zwecks Hydrolyse wurde dieser organischen Precursor-Lösung bei Raumtemperatur tropfenweise eine Mischung von 0,3 Mol Wasser und 0,5 Mol Isopropanol zugegeben, so daß das Molverhältnis ASB : H₂O einen Wert von 1 : 3 erreichte. Die so hergestellte Mischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend erfolgte eine Alterung von weiteren 2 Stunden bei 95°C unter fortgesetztem Rühren.

Das gebildete Sol wurde durch Tauchbeschichtung auf einem porösen Substrat aus α-Al₂O₃ abgeschieden. Das Infiltrieren des Sols in die oberen Schichten des Substrates ist mit einer gradierenden Änderung des Feststoffgehaltes verbunden und löst den Übergang in den Gelzustand aus. Nach Trocknung und Kalzinieren an Luft entstanden Filtrationsmembranen folgender Struktur (die Porositätsmessung erfolgte an ungestützten [substratfreien] Sinterprodukten wie allgemein üblich):

Sintertemperatur und Dauer	Porositäts- meßverfahren	Phasenbestan d	mittlere Porengröße βe	Porosität %
-------------------------------	-----------------------------	-------------------	------------------------------	----------------

400 °C / 2 h N₂-Adsorption/-Desorption (ASAP-2000) Al₂O₃ 1,76 nm 45 Vol.- %

Eine geringfügige Veränderung des Verfahrens und der Kalzinierungstemperatur führt zu Produkten ähnlicher Porengröße und Porosität, mit jedoch kristalliner Ausprägung des Al₂O₃. Zu diesem Zweck wurden 0,1 Mol Aluminium-Sec-Butylat (ASB) zunächst mit 0,1 Mol Ethylacetacetat (EtAc) komplexiert und anschließend in 1 Mol Isopropanol gelöst. Zwecks Hydrolyse wurde diese organische Precursor-Lösung bei Raumtemperatur solange tropfenweise zu einer Mischung von HNO₃ und Wasser gegeben (Molverhältnis H₂O : HNO₃ = 100 : 0,5), bis ein Molverhältnis von ASB : H₂O = 1 : 100 erreicht war. Die so hergestellte Mischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend erfolgte eine Alterung von weiteren 2 Stunden bei 95°C unter fortgesetztem Rühren.

Das gebildete Sol zeigte einen pH-Wert von 4 und wurde auf dieselbe Weise auf einem porösen Substrat aus α-Al₂O₃ abgeschieden, getrocknet, kalziniert und charakterisiert wie oben beschrieben. Das Ergebnis ist:

Sintertemperatur- und Dauer	Porositäts- meßverfahren	Phasenbestand	mittlere	Porosität
--------------------------------	-----------------------------	---------------	----------	-----------

βe

600 °C / 2 h N₂-Adsorption/-Desorption (ASAP-2000) γ-Al₂O₃ 2,1 nm 40 Vol.- %

DE 199 22 492 A 1

Beispiel 3

5 Zur Sol/Gel-Herstellung poröser Al_2O_3 -Sinterprodukte, die bei einem Phasenbestand von mehr als 80% Korund (α - Al_2O_3) mittlerer Porengrößen zwischen 10 und 100 nm aufweisen, wurden 0,1 Mol Aluminium-Sec-Butylat (ASB) zu-
 nächst mit 0,1 Mol Ethylacetacetat (EtAc) komplexiert und anschließend in 1 Mol Isopropanol gelöst. Zwecks Hydro-
 lyse wurde diese organische Precursor-Lösung bei Raumtemperatur tropfenweise zu einer mit HNO_3 angesäuerten wäß-
 rigen Suspension von Diaspor-Keimen ($< 0,1 \mu\text{m}$) gegeben; die Menge der Diasporkeime betrug 10 Masse-% bezogen
 10 auf das schließlich synthetisierte Al_2O_3 -Produkt, das Molverhältnis $\text{H}_2\text{O} : \text{HNO}_3$ war 100 : 0,1. Die tropfenweise Zugabe
 15 der Precursor-Lösung zur wäßrigen Suspension der Diasporkeime erfolgte solange, bis ein Molverhältnis von
 ASB : $\text{H}_2\text{O} = 1 : 100$ erreicht war. Die so hergestellte Mischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschlie-
 bend erfolgte eine Alterung von weiteren 2 Stunden bei 95°C unter fortgesetztem Rühren.

Das gebildete Sol zeigte einen pH-Wert von 4 und wurde durch Tauchbeschichtung auf einem porösen Substrat aus α - Al_2O_3 abgeschieden. Das Einsaugen des Sols in die oberen Schichten des Substrates ist mit einer graduierten Änderung
 15 des Feststoffgehaltes verbunden und löst den Übergang in den Gelzustand aus. Nach Trocknung und Kalzinieren bei un-
 terschiedlichen Temperaturen an Luft entstanden Filtrationsmembranen folgender Struktur (die Porositätsmessung er-
 folgte an ungestützten [substratfreien] Sinterprodukten wie allgemein üblich):

Sintertemperatur- und Dauer	Porositäts- meßverfahren	Phasenbestand	mittlere Porengröße	Porosität
25 900 °C / 2 h	N ₂ -Adsorption/- Desorption (ASAP- 2000)	α - Al_2O_3	11 nm	48 Vol.- % 30
35 1000 °C / 2 h	Hg-Porosimeter	α - Al_2O_3	23 nm	39 Vol.- % 35

Beispiel 4

40 Zur pulvertechnischen Herstellung poröser α - Al_2O_3 -Sinterprodukte mit Porengrößen zwischen 10 und 100 nm auf an-
 organischem Weg wurde ein Nano-Korundpulver hergestellt wie im dritten Versuch des Beispiels 1. Nach der Dispergi-
 rungsmahlung wurde die Suspension bei einem Feststoffgehalt von 30 Masse-% durch Tauchbeschichtung auf einem po-
 rösen Substrat aus α - Al_2O_3 abgeschieden.

45 Nach Trocknung und Kalzinieren bei unterschiedlichen Temperaturen an Luft entstanden Filtrationsmembranen fol-
 gender Struktur (die Porositätsmessung erfolgte an ungestützten [substratfreien] Sinterprodukten wie allgemein üblich):

50

55

60

65

Sintertemperatur- und Dauer	Porositäts- meßverfahren	Phasenbestand	mittlere Porengröße βe	Porosität	
1000 °C / 2 h	Hg-Porosimeter	α-Al ₂ O ₃	21 nm	48 Vol.-% 10	5
1100 °C / 2 h	Hg-Porosimeter	α-Al ₂ O ₃	26 nm	45 Vol.-% 15	
1100 °C / 6 h	Hg-Porosimeter	α-Al ₂ O ₃	45 nm	41 Vol.-% 20	

Beispiel 5

Ein technologisch relevantes Kriterium für die wirkliche Redispergierbarkeit eines durch Glühung erzeugten Nanokorundpulvers ist dessen Verwendbarkeit in einem defektkaren Formgebungsprozeß und eine auf diesem Wege ermöglichte niedrige Dichtsintertemperatur des kompakten Formkörpers. In einem Beispiel zur Herstellung dichter Sinterkorundprodukte aus Nanokorund-Pulver wurde darüber hinaus besonderer Wert auf eine hohe Reinheit der Prozesse und Produkte gelegt, auf jegliche Dotierung zur Förderung des Dichtsinterns oder zur Begrenzung des Kornwachstums wurde verzichtet.

Die Synthese des Nanokorund-Pulvers erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben mit folgenden Abweichungen: (1) als anorganischer Rohstoff wurde hochreines Aluminiumnitrat verwendet ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, Reinheit > 99%), (2) nach dreitägiger Alterung wurde der überwiegende Teil des Wasser durch Zentrifugierung abgetrennt und der verbleibende gelartige Bodensatz gefriergetrocknet, (3) für die auf 3 h verkürzte Dispergierungsmahlung der wäßrigen Suspension kalzinierten Pulvers in einer schnellaufenden Horizontal-Rührwerksskugelmühle wurden handelsübliche hochreine Al₂O₃-Mahlkügeln (Reinheit > 99,9%) eingesetzt.

Im Vergleich mit der ursprünglichen Mahlsuspension, deren Feststoffgehalt 33 Masse-% betrug, verringert das Abtrennen der größeren Bestandteile in der Zentrifuge den Feststoffgehalt der verbleibenden agglomeratfreien Suspension. Diese agglomeratfreie Pulver-Suspension wurde unter Nachregulierung des pH-Wertes auf 4,0 im Ultraschallbad 30 min gerührt und anschließend ohne weitere Veränderung ihres Feststoffgehaltes in einer Druckfiltrationsanlage filtriert. Nach einer Trocknung wurden die Proben 2 h an Luft bei 800°C vorgebrannt (Aufheizrate 0,5 K/min). Die Sinterung erfolgte bei 1285°C für 2 h an Luft und führt zu einer Dichte von 3,95 g/cm³ (Bestimmung per Auftriebsmethode).

Die elektronenmikroskopische Beobachtung zeigte eine mittlere Korngröße von 0,6 µm, ermittelt per Linienschmittanalyse als das 1,56fache der mittleren Sehnenlänge. Die Vicker-Härte wurde auf einer polierten Fläche mit einer Prüflast des Indenters von 10 kg zu HV10 = 2121 ± 23 bestimmt (Prüfung nach DIN/V ENV 843-4). Dieser Wert liegt um 50–100 Einheiten über den höchsten bisher für polierte Oberflächen von undotiertem Sinterkorund bekanntgewordenen HV10-Härteten und unterstreicht die Vorteile der Verwendung des erfundungsgemäßen Nanokorundes zur Herstellung dichter Sinterkorundwerkstoffe hoher Härte bei niedriger Sintertemperatur.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von redispergierbarem Nano-Korund mit einer mittleren Partikelgröße $D_{50} < 100 \text{ nm}$ unter Zusatz von Keimen, welche in der abschließenden Glühung die Transformation zu Korund fördern, bei dem
 - als Ausgangsstoffe chlorfreie anorganische Precursoren in einem flüssigem Medium gelöst oder zu einem Sol verarbeitet werden,
 - diese Lösung oder das Sol durch Hinzufügen einer Base im Mol-Verhältnis Base : Precursor = 1 bis 3 hydrolysiert wird,
 - eine Alterung bei Temperaturen zwischen 60 und 98°C für 1 bis 72 h erfolgt,
 - eine anschließende Trocknung gefolgt wird von einer Kalzinierung bei Temperaturen zwischen 350 und 650°C zur Überführung des hydrolysierten Precursors in eine quasi-amorphe Zwischenphase und schließlich in Übergangstonerden,
 - und eine weitere Glühung zur Überführung in die Korundphase mittels weiterer Temperaturerhöhung auf < 950°C durchgeführt wird.
- Verfahren zur Herstellung von redispergierbarem Nano-Korund mit einer mittleren Partikelgröße $D_{50} < 100 \text{ nm}$ unter Zusatz von Keimen, welche in der abschließenden Glühung die Transformation zu Korund fördern, bei dem

DE 199 22 492 A 1

- als Ausgangsstoffe organische Precursoren in einem flüssigen Medium zu einer Lösung oder einem Sol verarbeitet werden,
- wonach die Hydrolyse entweder unter Wasserüberschuß durch Hinzufügen der Precursor-Lösung oder des Precursor-Sols zu Wasser bei einem Molverhältnis Wasser : Precursor > 3 und unter Zusatz einer zu pH = 3–5 führenden Säure erfolgt oder durch Zugabe einer auf ein Molverhältnis Wasser : Precursor ≤ 3 begrenzten Wassermenge zu dem in diesem Fall mit komplexbildenden Liganden zu versetzenden Precursor-Sol oder der Precursor-Lösung,
- eine Alterung bei Temperaturen von ≤ 50°C innerhalb von 5 h und anschließend eine Alterung bei Temperaturen von 80 bis 98°C innerhalb von 1 bis 24 h erfolgt,
- eine anschließende Trocknung gefolgt wird von einer Kalzinierung bei Temperaturen zwischen 350 und 650°C zur Überführung des hydrolysierten Precursors in eine quasi-amorphe Zwischenphase und schließlich in Übergangstonerden,
- und die weitere Glühung zur Überführung in die Korundphase mittels weiterer Temperaturerhöhung auf ≤ 950°C durchgeführt wird.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Kalzinierung bei Temperaturen von 400 bis 600°C für 0,5 bis 2 h und die Glühung zur Korundbildung durch Temperaturerhöhung auf 650–900°C für 0,5 bis 1 h durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die gebildeten Übergangstonerden und/oder der Korund gemahlen werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Mahlung der gebildeten Übergangstonerden und/oder des Korund in einer organischen Flüssigkeit durchgeführt wird.
- 20 6. Nano-Korund-Pulver, hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, die einen Medianwert der Partikelgrößenverteilung $D_{50} < 100$ nm aufweisen.
7. Nano-Korund-Pulver nach Anspruch 6, die eine enge Breite der Größenverteilung isometrisch geformter Partikel $D_{84} \leq 150$ nm, weniger als 0,05 Ma.-% Chlor in der Zusammensetzung aufweisen, zu mindestens 60% aus α -Aluminiumoxid bestehen und redispersierbar sind.
- 25 8. Gesinterte Korund-Produkte, hergestellt aus einem Nano-Korund-Pulver nach Anspruch 6 oder 7, die in Form von dichten oder porösen kompakten Körpern, Schichten oder Granulaten vorliegen.
9. Dichtgesinterte Korund-Granulate oder Sinterkorundformkörper nach Anspruch 8, bei denen durch Sintern bei einer Temperatur von ≤ 1450°C eine mittlere Korngröße des Gefüges von ≤ 0,6 µm vorliegt.
- 30 10. Verwendung von Nano-Korund-Pulver nach Anspruch 6 oder 7 zur Herstellung von gesinterten Korund-Produktken nach Anspruch 8 oder 9.
11. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem nach der Alterung der Lösung oder des Sols eine Gelbildung oder eine flüssige Formgebung durchgeführt wird, danach die Trocknung, Kalzinierung und Glühung erfolgt und nach der Glühung eine Sinterung bei Temperaturen oberhalb der Korundbildungstemperatur durchgeführt wird.
- 35 12. Verfahren zur Beschichtung poröser oder dichter metallischer Substrate, bei dem die Partikel des hydrolysierten Sols, hergestellt nach Anspruch 1 oder 2, oder die Partikel einer Suspension von Nano-Korunden, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 5, elektrophoretisch auf den metallischen Substraten abgeschieden und anschließend der Glühung unterzogen werden.
13. Verfahren zur Herstellung von gesinterten porösen oder dichten Korund-Schichten nach Anspruch 1 oder 2, bei dem nach der Alterung die Lösung oder das Sol auf ein Substrat aufgebracht wird und danach die Trocknung, Kalzinierung und Glühung durchgeführt wird.
- 40 14. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem nach der Alterung der Lösung oder des Sols das Material auf einem Substrat abgeschieden wird, wobei die Abscheidung der Schichten unter Gelbildung erfolgt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 oder 14, bei dem nach der Glühung zur Korundsynthese eine Sinterung bei Temperaturen oberhalb der Korundbildungstemperatur durchgeführt wird.
- 45 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, bei dem nach der Glühung mindestens eine weitere Beschichtung und mindestens eine weitere Glühung durchgeführt wird.
17. Al_2O_3 -Sinterprodukte, hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 11, 13, 14, 15 oder 16, bei denen durch Glühung bei 650 bis 1250°C ein Phasenbestand von mehr als 80% Korund und eine mittlere Porengröße von 10–100 nm bei einer Porosität von ≥ 30 Vol.-% vorliegt.
- 50 18. Dichte Sinter-Korund-Schichten, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 5 und 11 bis 16, auf einem stofflich andersartigen Substrat, bei denen durch Sintern bei einer Temperatur von ≤ 1250°C eine mittlere Korngröße des Gefüges von ≤ 0,5 µm vorliegt.
19. Verfahren zur Herstellung von nanoporösen Al_2O_3 -Sinterprodukten, bei dem
- 55 – als Ausgangsstoffe chlorfreie anorganische Precursoren in einem flüssigem Medium gelöst oder zu einem Sol verarbeitet werden,
- diese Lösung oder das Sol durch Hinzufügen einer Base im Mol-Verhältnis Base : Precursor = 1 bis 3 hydrolysiert wird,
- eine Alterung bei Temperaturen zwischen 60 und 98°C für 1 bis 72 h erfolgt,
- 60 – eine anschließende Trocknung gefolgt von einer Kalzinierung bei Temperaturen zwischen 350 und 750°C zur Überführung des hydrolysierten Precursors in Aluminiumoxid durchgeführt wird.
20. Verfahren zur Herstellung von nanoporösen Al_2O_3 -Sinterprodukten, bei dem
- als Ausgangsstoffe organische Precursoren in einem flüssigen Medium zu einer Lösung oder einem Sol verarbeitet werden,
- wonach die Hydrolyse entweder unter Wasserüberschuß durch Hinzufügen der Precursor-Lösung oder des Precursor-Sols zu Wasser bei einem Molverhältnis Wasser : Precursor > 3 und unter Zusatz einer zu pH = 3–5 führenden Säure erfolgt oder durch Zugabe einer auf ein Molverhältnis Wasser : Precursor ≤ 3 begrenzten Wassermenge zu dem in diesem Fall mit komplexbildenden Liganden zu versetzenden Precursor-Sol oder der

DE 199 22 492 A 1

Precursor-Lösung,

- eine Alterung bei Temperaturen von $\leq 50^\circ\text{C}$ innerhalb von 5 h und anschließend eine Alterung bei Temperaturen von 80 bis 98°C innerhalb von 1 bis 24 h erfolgt,
- eine anschließende Trocknung gefolgt von einer Kalzinierung bei Temperaturen zwischen 350 und 750°C durch Überführung des hydrolysierten Precursors in Aluminiumoxid durchgeführt wird.

5

21. Verfahren zur Herstellung von nanoporösen Schichten nach Anspruch 19 oder 20, bei dem nach der Alterung die Lösung oder das Sol auf ein Substrat aufgebracht und danach die Trocknung und Kalzinierung durchgeführt wird.

10

22. Verfahren nach Anspruch 21, bei dem nach der Alterung der Lösung oder des Sols das Material auf einem Substrat abgeschieden wird, wobei die Abscheidung der Schichten unter Gelbildung erfolgt.

10

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 22, bei dem der Lösung oder dem Sol Keime einer Übergangsto-
nerde zugesetzt werden.

15

24. Verfahren zur Beschichtung poröser oder dichter metallischer Substrate, bei dem die Partikel des hydrolysierten Sols, hergestellt nach Anspruch 19 oder 20, oder die Partikel einer Suspension der nach Anspruch 19 oder 20 her-
gestellten nanoporösen Aluminiumoxide elektrophoretisch auf dem metallischen Substraten abgeschieden werden.

25. Verfahren zur Beschichtung poröser oder dichter metallischer Substrate nach Anspruch 24, bei dem nach der elektrophoretischen Abscheidung der Partikel eine Wärmebehandlung bei Temperaturen von $350\text{--}750^\circ\text{C}$ durchge-
führt wird.

20

26. Nanoporöse Al_2O_3 -Sinterprodukte, hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 19 bis 25, bei denen ein mittlerer Porendurchmesser im Bereich zwischen 0,5 und 2,5 nm bei einer Porosität von ≥ 30 Vol.-% vorliegt.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -